

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-118009

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.CI.

H01F 1/053  
B22F 3/24  
C22C 1/04  
H01F 41/02

(21)Application number : 2001-224335

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.2001

(72)Inventor : SAKAKI KAZUAKI  
SHIMAO MASANOBU  
NAKAMURA HAJIME  
MINOWA TAKEHISA

(30)Priority

Priority number : 2000231244 Priority date : 31.07.2000 Priority country : JP  
2000231248 31.07.2000 JP

## (54) SINTERED RARE-EARTH MAGNET AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>-based sintered rare-earth magnet that will not cause hydrogen embrittlement, even if the magnet is used in a hydrogen atmosphere for a long time and can be used for a motor, etc., and to obtain a method of manufacturing the magnet.

**SOLUTION:** The sintered rare-earth magnet is composed of 20-30 wt.% R (R: Sm or two or more kinds of rare-earth elements containing Sm at a rate of ≥50 wt.%), 10-45 wt.% Fe, 1-10 wt.% Cu, 0.5-5 wt.% ZrO<sub>2</sub>, and the balance Co and inevitable impurities. The magnet has a composite structure layer containing the Co and/or Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in the Co and Fe on its surface.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-118009

(P2002-118009A)

(43)公開日 平成14年4月19日 (2002.4.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 01 F 1/053		B 22 F 3/24	C 4K018
B 22 F 3/24			102Z 5E040
	102	C 22 C 1/04	N 5E062
C 22 C 1/04		H 01 F 41/02	G
H 01 F 41/02		1/04	B

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全10頁)

(21)出願番号	特願2001-224335(P2001-224335)
(22)出願日	平成13年7月25日(2001.7.25)
(31)優先権主張番号	特願2000-231244(P2000-231244)
(32)優先日	平成12年7月31日(2000.7.31)
(33)優先権主張国	日本 (JP)
(31)優先権主張番号	特願2000-231248(P2000-231248)
(32)優先日	平成12年7月31日(2000.7.31)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(72)発明者	柳一晃 福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
(72)発明者	島尾正信 福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
(74)代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 希土類焼結磁石及びその製造方法

(57)【要約】

【解決手段】 R (但し、RはSm又はSmを50重量%以上含む2種以上の希土類元素) 20~30重量%、Fe 10~45重量%、Cu 1~10重量%、Zr 0.5~5重量%、残部Co及び不可避的不純物からなる希土類焼結磁石において、該希土類焼結磁石の表面にCo、及び/又は、Co及びFe中にSm, O, 及び/又はCo, Fe, O, が存在する複合組織層を有することを特徴とする希土類焼結磁石。

【効果】 本発明のSm, Co, 系焼結磁石及びその製造方法により、水素雰囲気中においても長時間、水素脆性を引き起こさないモーター等に使用できる希土類焼結磁石を得ることが可能となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 R(但し、RはSm又はSmを50重量%以上含む2種以上の希土類元素)20~30重量%、Fe10~45重量%、Cu1~10重量%、Zr0.5~5重量%、残部Co及び不可避的不純物からなる希土類焼結磁石において、該希土類焼結磁石の表面にCo、及び/又は、Co及びFe中にSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び/又はCo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が存在する複合組織層を有することを特徴とする希土類焼結磁石。

【請求項2】 希土類焼結磁石表面における複合組織層の厚さが0.1μm以上3mm以下であることを特徴とする請求項1記載の希土類焼結磁石。

【請求項3】 複合組織層上に、樹脂塗膜を形成したことを特徴とする請求項1又は2記載の希土類焼結磁石。

【請求項4】 樹脂塗膜の厚さが1μm以上3mm以下であることを特徴とする請求項3記載の希土類焼結磁石。

【請求項5】 耐水素性を有する請求項1乃至4のいずれか1項に記載の希土類焼結磁石。

【請求項6】 R(但し、RはSm又はSmを50重量%以上含む2種以上の希土類元素)20~30重量%、Fe10~45重量%、Cu1~10重量%、Zr0.5~5重量%、残部Co及び不可避的不純物からなる合金を鋳造し、粉碎後、微粉碎、磁場中成形、焼結、時効を順次行って焼結磁石とし、更に、該焼結磁石を切断及び/又は研磨して表面を加工仕上げした後、酸素分圧が10<sup>-6</sup>~152torrの雰囲気下において、10分~20時間熱処理することを特徴とする希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項7】 上記熱処理後、焼結磁石表面に樹脂塗膜を施すことを特徴とする請求項6記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項8】 樹脂塗膜が吹き付け塗装、電着塗装、粉体塗装又はディッピング塗装である請求項7記載の希土類焼結磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素雰囲気に長時間晒されるモーター等に用いられるSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系磁石及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】希土類元素と遷移金属の金属化合物においては、水素が結晶格子間に侵入する、即ち、合金中に水素を吸蔵、放出する特性を持っており、その特性はいろいろな分野で利用されている。その例としては、LaNi<sub>5</sub>に代表される水素吸蔵合金による水素電池が挙げられ、また希土類焼結磁石においても、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B系合金の粉碎方法として、更に、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B系ボンド磁石の製造方法(HDDR、特開平3-129702号公報)として利用されている。

【0003】しかしながら、合金中又は磁石中に水素を吸蔵、放出させた場合、水素脆性を引き起こしてしまうため、水素雰囲気中において、希土類焼結磁石を用いたモーター等を使用した場合、磁石素材が粉状に分解したり、ワレ、クラックが入るという問題が生じている。

【0004】現在、希土類焼結磁石には、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B系、SmCo<sub>5</sub>系、Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系等の種類がある。一般に、水素に対しては、2-17型結晶の構造よりも、1-5型結晶の構造、1-5型結晶の構造よりも2-7型結晶の構造のほうがプラトー圧が低い、即ち、ニアースリッチ(以下、Rリッチと称す)な合金のほうが水素吸蔵されやすい傾向にあり、水素脆化しやすい。

【0005】また、通常、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B系磁石は、耐食性向上のためのメッキ、樹脂コーティングなどの表面処理がなされているが、水素脆化を防止する手段とはなっていない。この問題を解決する手段として、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B系磁石の表面処理膜に水素吸蔵合金を含有させる方法が提案されている(特開平11-87119号公報)。この方法により作製されたR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B系磁石は、Rリッチ相を有するため0.1MPa以下の圧力の水素雰囲気下においては、水素脆性を引き起こさないものの、それを超える圧力の水素雰囲気下においては、水素脆性を引き起こし、磁石素材が粉状に分解したり、ワレ、クラックが入ることとなる。

【0006】SmCo<sub>5</sub>系磁石も、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B系磁石と同様に、Rリッチ相を有すると共に主相であるSmCo<sub>5</sub>相のプラトー圧が約0.3MPaである。このことから、0.3MPaを超える圧力の水素雰囲気中では、水素脆性を引き起こし、磁石素材が粉状に分解したり、ワレ、クラックが入ることとなる。

【0007】Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系磁石は、主相が2-17相であり、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B系、SmCo<sub>5</sub>系に比べRリッチではないことと、Rリッチ相を含有しないため、水素脆性を引き起こしにくい。しかしながら、1MPaを超える圧力の水素雰囲気中では、他の希土類焼結磁石と同様に、水素脆性を引き起こし、磁石素材が粉状に分解したり、ワレ、クラックが入ることがわかっている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を解決したSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系焼結磁石及びその製造方法を提供するものである。即ち、従来の希土類焼結磁石の様に、水素雰囲気下で水素脆性を引き起こし、磁石素材が粉状に分解したり、ワレ、クラックが入るという問題を解決したSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系焼結磁石及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系焼結磁石の表面にCo、及び/又は、Co及びFe中にSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び/又はCo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

が存在する複合組織層を形成することにより、水素雰囲気中でも水素脆性を引き起こさず、このため水素雰囲気中に長時間晒されるモーター等に好適に用いられるSm, Co<sub>1</sub>,系焼結磁石が得られることを知見した。また、この場合、Sm, Co<sub>1</sub>,系焼結磁石を製造するに当り、焼結、時効後の焼結磁石を、研削加工後、最適な熱処理をすることで、磁石体表面に、耐水素性に優れた層を磁気特性の劣化がなく形成させることができることを知見した。

【0010】更に、Sm, Co<sub>1</sub>,系焼結磁石、及び、該表面層は、欠け易いため、製品組み立て等の際、取扱いが難しく、欠け、チッピング等を引き起こすおそれがある。欠け、チッピング等を引き起こした希土類焼結磁石は、磁気特性には影響はないものの、耐水素脆性は低下し、表面層のない場合と同等になってしまふおそれがある。つまり、1 MPaを超える圧力の水素雰囲気中では、水素脆性を引き起こし、磁石素材が粉状に粉化し、フレ、クラックが生じるおそれがあるが、上記Sm, Co<sub>1</sub>,系焼結磁石表面に形成した複合組織層表面に樹脂塗装を施すことにより、欠け、チッピングを防止する効果を与えることを見出した。これらのことから、水素雰囲気に長時間晒されるモーター等に好適に用いられるSm, Co<sub>1</sub>,系焼結磁石が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0011】即ち、本発明は、R(但し、RはSm又はSmを50重量%以上含む2種以上の希土類元素)20~30重量%、Fe 10~45重量%、Cu 1~10重量%、Zr 0.5~5重量%、残部Co及び不可避的不純物からなる希土類焼結磁石において、該希土類焼結磁石の表面にCo、及び/又は、Co及びFe中にSm, O, 及び/又はCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が存在する複合組織層を有することを特徴とする希土類焼結磁石を提供する。更に、該複合組織層表面に樹脂塗膜を形成した希土類焼結磁石を提供する。

【0012】また、本発明は、R(但し、RはSm又はSmを50重量%以上含む2種以上の希土類元素)20~30重量%、Fe 10~45重量%、Cu 1~10重量%、Zr 0.5~5重量%、残部Co及び不可避的不純物からなる合金を铸造し、粉碎後、微粉碎、磁場中成形、焼結、時効を順次行って焼結磁石とし、更に、該焼結磁石を切断及び/又は研磨して表面を加工仕上げした後、酸素分圧が10<sup>-6</sup>~152 torrの雰囲気下において、10分~20時間熱処理することを特徴とする希土類焼結磁石の製造方法を提供する。この場合、上記熱処理後、焼結磁石表面に樹脂塗装、特に吹き付け塗装、電着塗装、粉体塗装又はディッピング塗装を施すことが好ましい。

【0013】以下、本発明につき更に詳しく述べる。本発明におけるSm, Co<sub>1</sub>,系永久磁石合金組成の主成分は、Sm又はSmを50重量%以上含む2種以上の希

土類元素20~30重量%、Fe 10~45重量%、Cu 1~10重量%、Zr 0.5~5重量%、残部Co及び不可避的不純物からなる。前記Sm以外の希土類金属としては、特に限定されるものではなく、Nd、Ce、Pr、Gdなどを挙げることができる。希土類元素中のSmの含有量が50重量%未満の場合や、希土類元素量が20重量%未満、30重量%を超える場合は、有効な磁気特性を持つことはできない。

【0014】本発明のSm, Co<sub>1</sub>,系焼結磁石は、上記組成を有する焼結磁石の表面に、Co、及び/又は、Co及びFe中にSm, O, 及び/又はCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が存在する複合組織層を有するもので、これにより水素脆性が生じることを効果的に防止する。

【0015】この場合、この層の厚さは0.1 μm以上3 mm以下であり、より好ましくは1~500 μm、更に好ましくは1~50 μm、特に磁石の厚さに対し0.01~2%であることが好ましい。0.1 μm未満の場合、有効な耐水素脆性を持つことが出来ない場合がある。また、3 mmを超える厚さでは、磁石体の水素脆化は防ぐものの、この層自身により磁気特性の劣化が生じるおそれがある。

【0016】なお、Sm, O, 及び/又はCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が存在するとは、通常Sm, O, やCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が1~100 nmの粒子状で分散されている状態である。

【0017】上記のような表面にSm, O, 及び/又はCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を含有した複合組織層を有する焼結磁石を製造する方法は特に制限されないが、上記組成の合金を铸造し、これを粉碎し、更に好ましくはこれを微粉碎し、次いで磁場中成形、焼結、時効を順次行って焼結磁石とし、更に表面を加工仕上げした後、熱処理を行うこと又は上記時効処理を表面加工仕上げ後に行うことによって製造する方法が好適に採用される。

【0018】更に、本発明に係るSm, Co<sub>1</sub>,系磁石の好適な製造方法について説明すると、まず、本発明のSm, Co<sub>1</sub>,系磁石合金は、上記組成範囲の原料を非酸化性雰囲気下において、例えば高周波溶解により溶解、铸造する。

【0019】铸造されたSm, Co<sub>1</sub>,系磁石合金を粗粉碎し、次いで好ましくは平均粒径1~10 μm、より好ましくは約5 μmに微粉碎する。この粗粉碎は、例えば、N<sub>2</sub>, Ar等の不活性ガス雰囲気中で、ジョークラッシャー、ブラウンミル、ピンミル及び水素吸蔵等により行うことができる。また、前記微粉碎は、アルコール、ヘキサン等を溶媒に用いた湿式ボールミル、N<sub>2</sub>, Ar等の不活性ガス雰囲気による乾式ボールミル、N<sub>2</sub>, Ar等の不活性ガス流によるジェットミル等により行うことができる。

【0020】次に、前記微粉碎粉を、好ましくは10 kOe以上の磁場を印可することが可能な磁場中プレス機等により、好ましくは500 kg/cm<sup>2</sup>以上2000

$\text{kg}/\text{cm}^2$ 未満の圧力により圧縮成形する。続いて、得られた圧縮成形体を、熱処理炉により、アルゴンなどの非酸化性雰囲気ガス中で、好ましくは $1100\sim1300^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $1150\sim1250^\circ\text{C}$ において、好ましくは $0.5\sim5$ 時間、焼結、溶体化し、終了後、急冷を行う。

【0021】続いて、アルゴン雰囲気中で好ましくは $700\sim900^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $750\sim850^\circ\text{C}$ の温度で、好ましくは $5\sim40$ 時間保持し、例えば $-1.0^\circ\text{C}/\text{分}$ の降温速度で $400^\circ\text{C}$ 以下まで徐冷する時効処理を施し、切断及び／又は研磨して表面の加工仕上げを行う。

【0022】本発明においては、表面加工仕上げ後、酸素分圧が $10^{-6}\sim152\text{ torr}$ 、好ましくは $10^{-3}\sim152\text{ torr}$ 、更に好ましくは $1\sim152\text{ torr}$ であるアルゴン、窒素等の不活性ガス、空気、又は真空雰囲気下において、 $10\text{分}\sim20$ 時間、好ましくは $80\sim850^\circ\text{C}$ で熱処理を行う。特に高い水素ガス条件で晒す場合は $400\sim600^\circ\text{C}$ で熱処理することが好ましい。酸素分圧として好ましくは酸素量の多い $1\sim152\text{ torr}$ の雰囲気で処理されることがよい。前記熱処理時間は、 $10\text{分}$ 未満では、ものによるばらつきが多くなるため適当ではなく、また、 $20$ 時間を超える熱処理は、効率的ではないことと、磁気特性を劣化させる原因となることがある。前記熱処理温度は、 $80^\circ\text{C}$ 未満では、耐水素脆性に優れた複合組織層を形成した希土類磁石を得るために長時間かかるため効率的ではなく、また、 $850^\circ\text{C}$ を超える温度では、磁石が相変態を起こし、磁気特性の劣化が生じるおそれがある。

【0023】なお、熱処理時間は、好ましくは、 $10\text{分}\sim10$ 時間、更に好ましくは $1\sim5$ 時間であり、このような熱処理により、表面に水素脆化阻止層として複合組織層、好ましくは厚さ $0.1\sim3\mu\text{m}$ の複合組織層が形成される。この複合組織層は、上述した通り、主として $\text{Co}$ 及び／又は $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ 中に微細な $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 及び／又は $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_y$ が形成されたものである。また、複合組織層は $\text{Co}$ 層がないと水素脆化を防げず、前記層自身により磁気特性の劣化が生じるおそれがある。

【0024】本発明においては、上記 $\text{Co}$ 、及び／又は、 $\text{Co}$ 及び $\text{Fe}$ 中に $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 及び／又は $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_y$ が存在している複合組織層を有する希土類焼結磁石表面に樹脂塗装（吹き付け塗装、電着塗装、粉体塗装、ディッピング塗装等による樹脂塗装）を施し、上記複合組織層上に樹脂塗膜を形成する。

【0025】ここで、樹脂塗装の樹脂は特に限定されるものではなく、アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、フェノール樹脂系、シリコーン樹脂系、ポリエステル樹脂系、ポリイミド系、ポリアミド系、ポリウレタン樹脂系等の熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂が挙げられるが、耐熱性の点から熱硬化性樹脂を用いることが望ましい。用

いる樹脂の分子量（ $M_w$ ）は $200\sim$ 数百万程度のもの、好ましくは $200\sim10000$ が挙げられ、好ましくはオイルタイプの樹脂を用いることが良い。

【0026】樹脂塗装は、吹き付け塗装、電着塗装、粉体塗装或いは、ディッピング塗装等の塗装方法から選ばれ、樹脂塗装の厚さは磁石の大きさにもよるが、 $1\mu\text{m}$ 以上 $3\text{mm}$ 以下であって、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $1\text{mm}$ 以下、更に $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であるのが望ましい。 $1\mu\text{m}$ 未満の厚さでは、均一に塗装するのが難しく、そのため、磁石の欠け、チッピングを防止する効果が得られない。また、 $3\text{mm}$ を超える厚さの樹脂塗装は、時間、コスト共にかかり、効率的な生産が出来ない場合がある。

【0027】このようにして得られた本発明の希土類焼結磁石は、 $1\sim5\text{ MPa}$ （ $25^\circ\text{C}$ ）での水素化においてもワレ等の劣化がない磁石としてモーター等に使用される。

#### 【0028】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0029】【実施例1】 $\text{Sm}_2\text{Co}_17$ 系磁石合金は、 $\text{Sm}:25.5$ 重量%、 $\text{Fe}:14.0$ 重量%、 $\text{Cu}:4.5$ 重量%、 $\text{Zr}:3.0$ 重量%、残部 $\text{Co}$ の組成になるように配合し、アルゴンガス雰囲気中で、アルミニウムツボを使用して高周波溶解炉で溶解し、鋳型鋳造することにより作製した。

【0030】次に、前記 $\text{Sm}_2\text{Co}_17$ 系磁石合金を、ジョークラッシャー、ブラウンミルで約 $500\mu\text{m}$ 以下に粗粉碎後、窒素気流によるジェットミルにより平均粒径 $5\mu\text{m}$ に微粉碎を行った。得られた微粉碎粉を、磁場中プレス機により $15\text{kOe}$ の磁場中にて $1.5\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で成形した。得られた成形体を熱処理炉を用い、アルゴン雰囲気中で $1200^\circ\text{C}$ 、 $2$ 時間焼結した後、アルゴン雰囲気中で $1185^\circ\text{C}$ 、 $1$ 時間溶体化処理を行った。溶体化処理終了後、急冷し、得られたそれぞれの焼結体を、アルゴン雰囲気中で $800^\circ\text{C}$ 、 $10$ 時間保持し、 $400^\circ\text{C}$ まで $-1.0^\circ\text{C}/\text{分}$ の降温速度で徐冷を行い、焼結磁石を作製した。得られた焼結磁石から、 $5\times5\times5\text{mm}$ に磁石を切り出し、Vibrating Sample Magnetometer (VSM)により磁気特性の測定を行った。

【0031】次に、前記磁石に対し $400^\circ\text{C}$ 、 $2$ 時間、真空中（酸素分圧 $10^{-3}\text{ torr}$ ）の熱処理を施し、その後、室温まで徐冷した。ここで得られた水素ガス試験用試料について、VSMにより磁気特性の測定、XRDにより相の同定、走査型電子顕微鏡により組織観察を行った。

【0032】前記水素ガス試験用試料を、耐圧容器に水素、 $3\text{ MPa}$ 、 $25^\circ\text{C}$ の条件で封入し、 $24$ 時間放置す

るという水素ガス試験を施し、その後、取り出した。取り出した磁石は、VSMにより磁気特性の測定を行った。

【0033】[実施例2] 実施例1と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石を、実施例1と同様に $5 \times 5 \times 5$ mmに磁石を切り出し、VSMにより磁気特性の測定を行った。

【0034】次に、前記磁石に対し $500^{\circ}\text{C}$ 、2時間、真空中（酸素分圧 $10^{-3}$ torr）の熱処理を施し、その後、室温まで徐冷した。ここで得られた水素ガス試験試料についてVSMにより磁気特性の測定を行い、走査型電子顕微鏡により組織観察を行った。

【0035】前記水素ガス試験用試料に対し、実施例1と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後、取り出した。取り出した磁石は、VSMにより磁気特性の測定を行った。

【0036】[比較例1] 実施例1と同様な組成、方法で磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石を、実施例1と同様に $5 \times 5 \times 5$ mmに磁石を切り出し、VSMにより磁気特性の測定を行った。ここで得られた水素ガス試験用試料を実施例1と同様に走査型電子顕微鏡により\*

\*組織観察、及びXRDにより相の同定を行った。

【0037】前記水素ガス試験用試料に対し、実施例1と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後、取り出した。

【0038】図1～3にそれぞれ実施例1、2、比較例1の走査型電子顕微鏡による反射電子像写真を示す。また、表1に、熱処理条件、水素ガス試験条件、水素ガス試験後の状態、Co及び/又はCo、Fe中にSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成されている複合組織層の厚さを示した。実施例1、2は、水素ガス試験において変化がなかったのに対し、比較例1は、粉々に粉碎されていた。このことから、実施例1、2は、水素脆性を引き起こさなかったことは明らかである。表2に、熱処理前後及び水素ガス試験後の磁石の磁気特性を示した。熱処理及び水素ガス試験後で、実施例1、2は、ほとんど磁気特性に変化はなかった。このことは、実施例1、2において、熱処理による磁気特性の劣化及び水素脆性がなかったことを示している。比較例1は、水素処理により粉碎されてしまつたため、水素処理後の磁気特性は、測定不能であった。

【0039】

【表1】

	熱処理条件	水素ガス試験条件		水素ガス試験後		複合組織層の厚さ	
実施例1	$400^{\circ}\text{C}$ , 2時間	3MPa, 25°C, 24時間		変化なし		$1\mu\text{m}$	
実施例2	$500^{\circ}\text{C}$ , 2時間	3MPa, 25°C, 24時間		変化なし		$20\mu\text{m}$	
比較例1	—			粉々		—	

【0040】

※※【表2】

	熱処理前			熱処理後			水素ガス試験後		
	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MGOe]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MGOe]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MGOe]
実施例1	10.70	15.85	27.08	10.66	15.90	26.84	10.64	15.97	26.68
実施例2	10.65	15.33	26.84	10.67	15.95	26.40	10.65	15.85	26.36
比較例1	10.69	15.36	27.09	—	—	—	—	—	—

【0041】また、図4、5に実施例1と比較例1のXRD像を示す。実施例1のXRD像には、Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>のピークの他にCo (bcc & fcc) 及びSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークが見られ、比較例1のXRD像には、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークは見られるものの、Co (bcc & fcc) 及びSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークが見られない。

【0042】[実施例3] Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系磁石合金は、Sm: 25.5重量%、Fe: 20.0重量%、Cu: 4.5重量%、Zr: 3.0重量%、残部Coの組成になるように配合し、アルゴンガス雰囲気中で、アルミナルツボを使用して高周波溶解炉で溶解し、鋳型铸造することにより作製した。

【0043】次に、前記Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系磁石合金を、ショークラッシャー、ブラウンミルで約 $500\mu\text{m}$ 以下に粗粉碎後、窒素気流によるジェットミルにより平均粒径 $5\mu\text{m}$ に微粉碎を行った。得られた微粉碎粉を磁場中プレス機により $15\text{kOe}$ の磁場中にて $1.5\text{t/cm}^2$

の圧力で成形した。得られた成形体を、熱処理炉を用い、アルゴン雰囲気中で $1200^{\circ}\text{C}$ 、2時間焼結した後、アルゴン雰囲気中で $1185^{\circ}\text{C}$ 、1時間の溶体化処理を行った。溶体化処理終了後、急冷し、得られたそれぞれの焼結体を、アルゴン雰囲気中で $800^{\circ}\text{C}$ 、10時間保持し、 $400^{\circ}\text{C}$ まで $-1.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の降温速度で徐冷を行い、焼結磁石を作製した。得られた焼結磁石から、 $5 \times 5 \times 5$ mmに磁石を切り出し、VSMにより磁気特性の測定を行った。

【0044】次に、前記磁石を $400^{\circ}\text{C}$ 、2時間、空気中（酸素分圧 $152\text{torr}$ ）の熱処理を施し、その後、室温まで徐冷した。

【0045】前記水素ガス試験用試料を、耐圧容器に水素、3MPa、 $25^{\circ}\text{C}$ の条件で封入し、24時間放置するという水素ガス試験を施し、その後、取り出した。取り出した磁石は、VSMにより磁気特性の測定を行った。

50

【0046】[実施例4, 5] 実施例3と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石を実施例3と同様に $5 \times 5 \times 5$ mmに磁石を切り出し、VSMにより磁気特性の測定を行った。

【0047】次に、前記磁石を $500^{\circ}\text{C}$ 、2時間、真空中(酸素分圧 $10^{-3}$ torr) [実施例4]、 $600^{\circ}\text{C}$ 、2時間、真空中(酸素分圧 $10^{-6}$ torr) [実施例5]の熱処理をそれぞれ施し、その後、室温まで徐冷した。

ここで得られた水素ガス試験用試料は、VSMにより磁気特性の測定を行い、走査型電子顕微鏡により組織観察を行った。

【0048】前記水素ガス試験用試料に対し、実施例3と同様な条件で、水素ガス試験を施し、その後、取り出した。取り出した磁石は、VSMにより磁気特性の測定を行った。

【0049】[比較例2] 実施例3と同様な組成、方法で磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石を実施例3と同様に $5 \times 5 \times 5$ mmに磁石を切り出し、VSMにより磁気特性の測定を行った。前記磁石に対し、実施例3\*

\*と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後、取り出した。

【0050】表3に、熱処理条件、水素ガス試験条件、水素ガス試験後の状態を示した。実施例3, 4及び5は、水素ガス試験において変化がなかったのに対し、比較例2は、粉々に粉碎されていた。このことから、実施例3, 4及び5は、水素脆性を引き起さなかったことは明らかである。

【0051】表4に、熱処理前後、及び水素ガス試験後の磁石の磁気特性を示した。熱処理、水素ガス試験後で、実施例3, 4及び5は、ほとんど磁気特性に変化がなかった。このことは、実施例3, 4及び5において、熱処理による磁気特性の劣化、及び水素脆性がなかったことを示している。比較例2は、水素処理により粉碎されてしまったため、水素処理後の磁気特性は、測定不能であった。

【0052】

【表3】

	熱処理条件			水素ガス試験条件			水素ガス試験後		
	実施例 3	400°C, 2時間, 空気中		実施例 4	500°C, 2時間, 真空中		実施例 5	600°C, 2時間, 真空中	
実施例 2	-								ワレ
					3MPa, 25°C, 24時間				

【0053】

※※【表4】

	熱処理前			熱処理後			水素ガス試験後		
	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MGoe]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MGoe]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MGoe]
実施例 3	11.69	12.10	31.88	11.70	11.98	31.66	11.70	11.96	31.54
実施例 4	11.67	12.05	31.75	11.65	11.91	31.51	11.65	11.95	31.44
実施例 5	11.69	11.95	31.77	11.67	11.81	31.55	11.67	11.93	31.45
比較例 2	11.73	11.58	31.95	-	-	-	-	-	-

【0054】[実施例6] 実施例3と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に得られた焼結磁石を実施例3と同様に $5 \times 5 \times 5$ mmに磁石を切り出した。

【0055】次に、前記磁石を、それぞれ表5に示す条件で実施例3と同様に熱処理を施し、その後、室温まで徐冷し、水素ガス試験用試料を得た。

★【0056】前記水素ガス試験用試料に対し、耐圧容器に水素、3MPa、24時間、 $80^{\circ}\text{C}$ 、 $120^{\circ}\text{C}$ 、 $160^{\circ}\text{C}$ の表5に示す条件で水素ガス試験を施し、その後、取り出した。結果を表5に示す。

【0057】

★【表5】

	熱処理条件			水素ガス試験条件			水素ガス試験後		
	No. 1	500°C	2時間	空気中 (152torr)	3MPa	80°C	24時間	変化なし	
No. 2	500°C	2時間	$10^{-2}$ torr		3MPa	120°C	24時間	変化なし	
					3MPa	160°C	24時間	変化なし	
					3MPa	80°C	24時間	変化なし	
No. 3	500°C	2時間	$10^{-6}$ torr		3MPa	120°C	24時間	粉々	
					3MPa	160°C	24時間	粉々	
					3MPa	80°C	24時間	変化なし	

【0058】[実施例7] Sm, Co<sub>1</sub>, 系磁石合金は、

50 Sm: 25.5重量%、Fe: 16.0重量%、Cu:

4. 5重量%、Zr:3.0重量%、残部Coの組成になるように配合し、アルゴンガス雰囲気中で、アルミナルツボを使用して高周波溶解炉で溶解し、鋳型铸造することにより作製した。

【0059】次に、前記Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系磁石合金を、ジョークラッシャー、ブラウンミルで約500μm以下に粗粉碎後、窒素気流によるジェットミルにより平均粒径5μmに微粉碎を行った。得られた微粉碎粉を、磁場中プレス機により15kOeの磁場中にて1.5t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。得られた成形体を、熱処理炉を用い、アルゴン雰囲気中で1195°C、2時間焼結した後、アルゴン雰囲気中で1180°C、1時間の溶体化処理を行った。溶体化処理終了後、急冷し、得られたそれぞれの焼結体を、アルゴン雰囲気中で800°C、10時間保持し、400°Cまで-1.0°C/分の降温速度で徐冷を行い、焼結磁石を作製した。得られた焼結磁石から、5×5×5mmに磁石を切り出し、VSMにより磁気特性の測定を行った。

【0060】次に、前記磁石を500°C、2時間、空気中で熱処理を施し、その後室温まで徐冷した。ここで得られた磁石はXRDにより相の同定、走査型電子顕微鏡により組織観察を行った。

【0061】図6に500°C、2時間、空気中で熱処理を施した磁石の走査型電子顕微鏡による反射電子像写真を示す。また、図9にXRD像を示す。

【0062】続いて、上記熱処理を施した磁石に、エポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装した。ここで得られた水素ガス試験用試料は、VSMにより磁気特性の測定を行った。

【0063】前記水素ガス試験用試料を耐圧容器に水素、3MPa、25°Cの条件で封入し、24時間放置するという水素ガス試験を施し、その後取り出した。取り出した磁石は、VSMにより磁気特性の測定を行った。

【0064】【実施例8】実施例7と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石を実施例7と同様に5×5×5mmに磁石を切り出し、VSMにより磁気特性の測定を行った。

【0065】次に、前記磁石を400°C、2時間、空気中で熱処理を施し、その後室温まで徐冷した。ここで得られた磁石は、走査型電子顕微鏡により組織観察を行った。

【0066】図7に、400°C、2時間、空気中で熱処理を施した磁石の走査型電子顕微鏡による反射電子像写真を示す。

【0067】続いて、上記熱処理を施した磁石に、実施例7と同様にエポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装し

た。ここで得られた水素ガス試験用試料は、VSMにより磁気特性の測定を行った。

【0068】前記水素ガス試験用試料を、実施例7と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後、取り出した。取り出した磁石は、VSMにより磁気特性の測定を行った。

【0069】【実施例9】実施例7と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石を実施例7と同様に5×5×5mmに磁石を切り出した。

【0070】次に、前記磁石を実施例7と同様に500°C、2時間、空気中で熱処理を施し、その後室温まで徐冷した。

【0071】続いて、実施例7と同様に、エポキシ系樹脂を吹き付けにより塗装した。その後、塗装を施した磁石を10cmの高さから鉄板上に落として、水素ガス試験用試料とした。

【0072】前記水素ガス試験用試料に対し、実施例7と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。

【0073】【比較例3】実施例7と同様な組成、方法で焼結磁石を作製した。次に、得られた焼結磁石を実施例7と同様に5×5×5mmに磁石を切り出し、VSMにより磁気特性の測定を行った。ここで得られた水素ガス試験用試料を実施例7と同様に走査型電子顕微鏡により組織観察及びXRDにより相の同定を行った。

【0074】図8に、走査型電子顕微鏡による反射電子像写真を示す。また、図10にXRD像を示すが、図9と図10との対比から認められるように、実施例7のXRD像には、Co(bcc & fcc)、CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及びSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークが見られ、比較例3のXRD像には、Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>のピークは見られるものの、Co(bcc & fcc)、CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及びSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークは見られないものである。

【0075】更に、前記水素ガス試験用試料に対し、実施例7と同様な条件で水素ガス試験を施し、その後取り出した。

【0076】表6に熱処理条件、樹脂塗装の有無、水素ガス試験条件、水素ガス試験後の状態及び、Co及び/又はCo、Fe中にCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及び/又はSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が微細に存在している層(複合組織層)の厚さを示した。実施例7、8は水素ガス試験において変化がなかったのに対し、比較例3は粉々に粉碎されていた。このことから、実施例7、8は、水素脆性を引き起こさなかったことは明らかである。

【0077】

【表6】

	熱処理条件	樹脂塗装	複合組織層の厚さ	試験条件	試験後
実施例 7	500°C, 2時間	有 (厚さ20μm)	20μm	3MPa 25°C 24時間	変化なし
実施例 8	400°C, 2時間	有 (厚さ20μm)	1μm		変化なし
比較例 3	—	無	—	—	粉々

【0078】表7に、熱処理前後及び水素ガス試験後の磁石の磁気特性を示した。熱処理、水素ガス試験後で、

実施例7、8はほとんど磁気特性に変化がなかった。このことは実施例7、8において、熱処理による磁気特性の劣化及び水素脆性がなかったことを示している。比較※

\*例3は水素処理により粉碎されてしまったため、水素処理後の磁気特性は測定不能であった。

#### 【0079】

【表7】

	熱処理前			熱処理後			水素ガス試験後		
	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MGoe]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MGoe]	Br [kG]	iHc [kOe]	(BH)max [MGoe]
実施例 7	10.90	15.35	27.32	10.88	15.60	27.12	10.89	15.62	27.18
実施例 8	10.85	15.53	27.10	10.80	15.75	26.94	10.82	15.74	27.02
比較例 3	10.89	15.56	27.35	—	—	—	—	—	—

【0080】表8に、熱処理条件、樹脂塗装の有無、水素ガス試験条件及び水素ガス試験後の状態を示した。実

施例9は、水素ガス試験において変化がなかった。このことから実施例9は、水素脆性を引き起こさなかったこと※

\*とが明らかであり、樹脂塗装により更に欠け、チッピングが防止されたことが分かる。

#### 【0081】

【表8】

	熱処理条件	樹脂塗装	水素ガス試験条件	水素ガス試験後
実施例 9	500°C, 2時間	有	3MPa, 25°C 24時間	変化なし

#### 【0082】

【発明の効果】本発明のSm-Co<sub>1-x</sub>系焼結磁石及びその製造方法により、水素雰囲気中においても長時間、水素脆性を引き起こさないモーター等に使用できる希土類焼結磁石を得ることが可能となる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における、400°C、2時間、真空中(酸素分圧10<sup>-3</sup>torr)の熱処理を施した磁石の走査型電子顕微鏡による反射電子像写真である。

【図2】実施例2における、500°C、2時間、真空中(酸素分圧10<sup>-3</sup>torr)の熱処理を施した磁石の走査型電子顕微鏡による反射電子像写真である。

【図3】比較例1における磁石の走査型電子顕微鏡によ★

★る反射電子像写真である。

【図4】実施例1のXRD像である。

【図5】実施例2のXRD像である。

【図6】実施例7における、500°C、2時間、空気中で熱処理を施した磁石の走査型電子顕微鏡による反射電子像写真である。

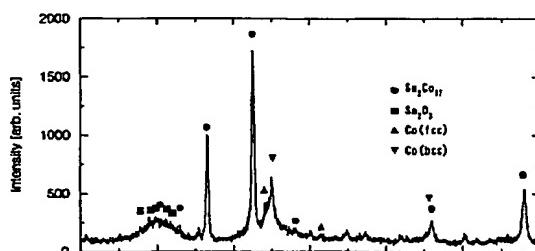
【図7】実施例8における、400°C、2時間、空気中で熱処理を施した磁石の走査型電子顕微鏡による反射電子像写真である。

【図8】比較例3における磁石の走査型電子顕微鏡による反射電子像写真である。

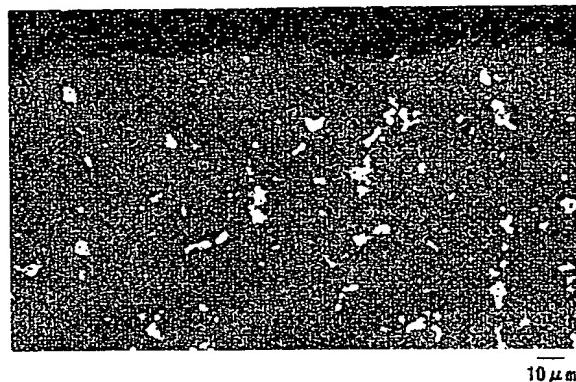
【図9】実施例7のXRD像である。

【図10】比較例3のXRD像である。

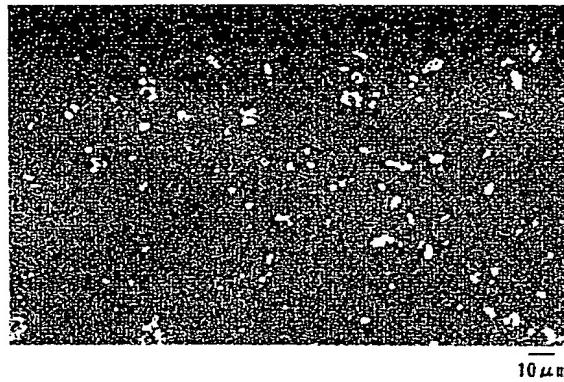
【図4】



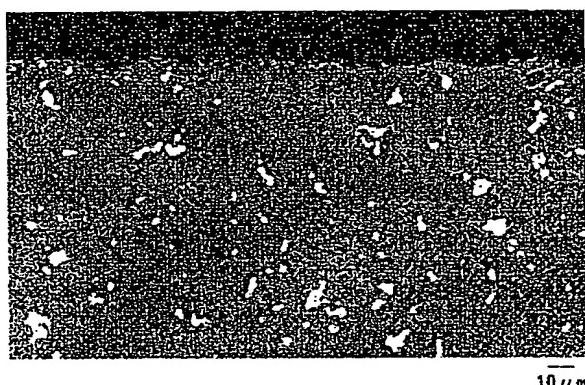
【図1】



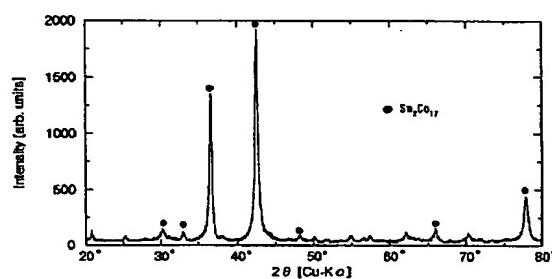
【図2】



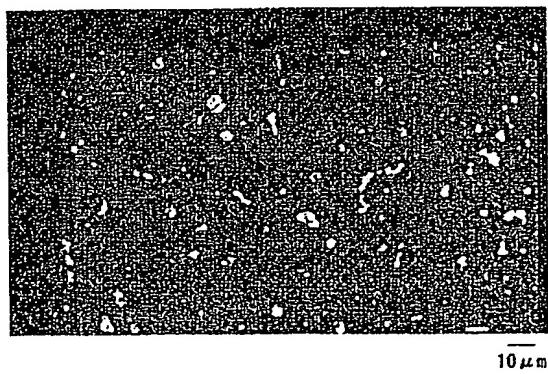
【図3】



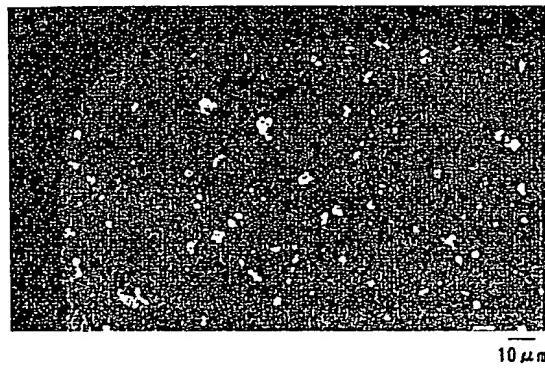
【図5】



【図6】

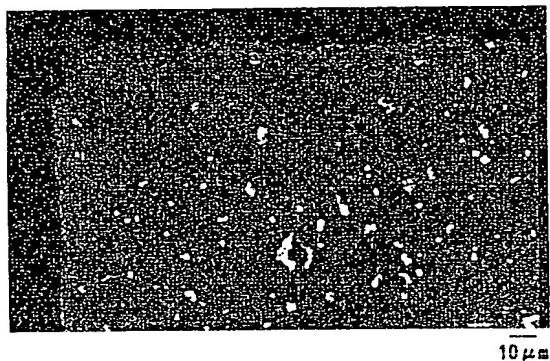


【図7】

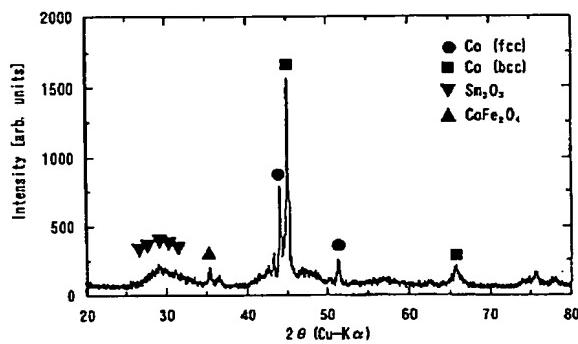


BEST AVAILABLE COPY

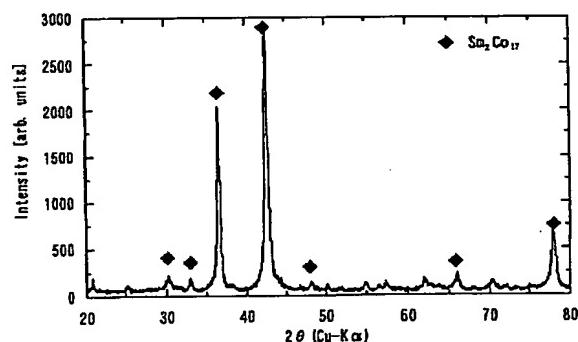
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 元  
福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 美濃輪 武久  
福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

F ターム(参考) 4K018 AA11 CA04 FA06 FA09 FA24  
FA25 KA45  
5E040 AA08 BD01 CA01 HB03 HB06  
HB14 HB19 NN01 NN18  
5E062 CD04 CF00